

# EUROPEAN PATENT OFFICE

3629

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 62216915  
PUBLICATION DATE : 24-09-87

APPLICATION DATE : 14-03-86  
APPLICATION NUMBER : 61057209

APPLICANT : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD;

INVENTOR : KAWASHIMA SHUNICHIRO;

INT.CL. : C01G 1/02 // C01G 23/00 C01G 35/00

TITLE : PRODUCTION OF COMPOSITE PEROVSKITE TYPE COMPOUND

ABSTRACT : PURPOSE: To produce the titled composite perovskite type compd. having crystallinity at comparatively low temp. by adding an org. solvent and an appropriate amt. of water to plural kinds of metallic alkoxides to hydrolyze the alkoxides, appropriately heating the mixture, and then removing the solvent.

CONSTITUTION: The three kinds of metallic alkoxides,  $A(OR_1)_p$ ,  $B(OR_2)_q$ , and  $C(OR_3)_r$ , are weighed to obtain (a) mol, (b) mol, and (c) mol of the respective alkoxides (A, B and C are respectively p-valent, q-valent, and r-valent metallic atoms,  $q \neq r$ , and  $R_1$ ,  $R_2$ , and  $R_3$  are alkyls). The obtained material is mixed with an org. solvent contg. Z vol% nonpolar org. solvent such as benzene and the balance polar org. solvent such as methanol ( $0 \leq Z \leq 100$ ). Water or a mixture of water and an org. solvent is added so that the water content is adjusted to  $\geq (8 - 0.065Z) \times (ap + bq + cr)$  mol to hydrolyze the metallic alkoxides. The mixture is further heated at  $\geq 85^\circ\text{C}$  in the coexistence of water and an org. solvent at least during hydrolysis or after hydrolysis. The solvent is then removed, and the crystalline composite perovskite type compd. expressed by the formula  $A(B_xC_y)O_3$  ( $x+y=1$  and  $xq+yr=6-p$ ) is obtained.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

75677

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-216915

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)9月24日

C 01 G 1/02  
// C 01 G 23/00  
35/00

7202-4G  
Z-7202-4G  
7202-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 複合ペロブスカイト型化合物の製造方法

⑯ 特 願 昭61-57209

⑰ 出 願 昭61(1986)3月14日

⑱ 発 明 者 井 上 修 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
⑲ 発 明 者 河 島 俊 一 郎 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
⑳ 出 願 人 松下電器産業株式会社 門真市大字門真1006番地  
㉑ 代 理 人 弁理士 中尾 敏男 外1名

明 細 書

1、発明の名称

複合ペロブスカイト型化合物の製造方法

2、特許請求の範囲

(1) 3種類の金属アルコキシド、 $A(OR_1)_p$ 、 $B(OR_2)_q$ 、 $C(OR_3)_r$ をそれぞれa、b、cモル秤量し(A、B、Cはそれぞれp、q、r価をとる金属原子、 $q \neq r$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ はアルキル基)、これを非極性有機溶媒をz体積パーセント、極性有機溶媒を(100-z)体積パーセント( $0 \leq z \leq 100$ )含む有機溶媒と混合し、これに水または水と有機溶媒の混合溶液を、水の量が $(8-0.065z) \times (ap + bq + cr)$ モル以上となるように加えて金属アルコキシドを加水分解させ、さらに、少なくとも、加水分解反応中または反応後に、水・有機溶媒共存下で85℃以上に加熱し、その後、溶媒を除去する事により、化学式  $A(B_x, C_y)O_3$  で表され( $x+y=1$ 、 $xq+yr=6-p$ )、結晶性を有する化合物を得ることを特徴とする複合ペロブ

スカイト型化合物の製造方法。

(2) Aがアルカリ土類金属、BおよびCがMg、Zn、Nb、Ta、Co、Niから選択された元素である特許請求の範囲第1項記載の複合ペロブスカイト型化合物の製造方法。

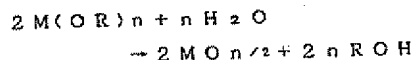
3、発明の詳細な説明

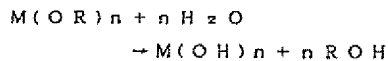
産業上の利用分野

本発明は、コンデンサ材料その他のセラミック材料となる、複合ペロブスカイト型化合物の製造方法に関するものである。

従来の技術

近年、セラミックス原料粉末の製造方法として、金属アルコキシドの加水分解法が注目されるようになった。これは、 $M(OR)_n$ (Mはn価をとる金属原子、Rはアルキル基)で表される金属アルコキシドが、水と反応し、次式に従って、金属酸化物あるいは水酸化物とアルコールを生成する事を利用したものである。





この方法により合成された $TiO_2$ や $SiO_2$ 粉末は、微粒子で粒度分布が狭く、かつ高純度なため、セラミックス原料粉末として優れた特性を有している。

また、2種類以上の金属アルコキシドの混合溶液の加水分解により、2種類以上の金属を含む酸化物の合成もなされている。例えば、ペロブスカイト型構造をとる $BaTiO_3$ は、 $Ba$ アルコキシドと $Ti$ アルコキシドを1:1のモル比で有機溶媒に溶解し、これに水を滴下して加水分解させる事により合成される(特開昭57-82119号公報)。従来の、 $BaCO_3$ と $TiO_2$ を混合して仮焼する方法では、 $BaTiO_3$ の合成には、1000℃程度の温度が必要であるが、この金属アルコキシドの加水分解法では、溶液の温度を60~70℃とする事により、得られる $BaTiO_3$ は結晶性となる。このため、従来法に比べ、ボールミル等による混合時の不純物の混

入がなく、また、高温での熱処理による、粒径の増加、表面活性の低下等も生じないなど、多くの利点があった。

2種類以上の金属を含む酸化物で、同様の方法で結晶性粉末として合成可能なものには、 $SrTiO_3$ 、 $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ 、 $BaZrO_3$ 、 $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ 等の、ペロブスカイト型化合物あるいはその固溶体、 $MnFe_2O_4$ 、 $(Mn_{1-x}Zn_x)Fe_2O_4$ 、 $NiFe_2O_4$ 等のフェライト化合物、 $SrGeO_3$ 、 $PbGeO_3$ 、 $ZnGeO_4$ 等のゲルマン酸塩、 $PbWO_4$ 、 $SrAs_2O_6$ 等が知られている。

発明が解決しようとする問題点

しかしながら、同じペロブスカイト型構造をとる化合物でも、化学式 $A(B_xC_y)O_3$ ( $A$ 、 $B$ 、 $C$ はそれぞれ $p$ 、 $q$ 、 $r$ 価をとる金属原子であり、 $x+y=1$ 、 $q \neq r$ 、 $xq+yr=6-p$ )で表される、複合ペロブスカイト型化合物を合成すると、通常用いられてきた方法では、アモル

ファス状態の粉末しか合成できず、これを結晶化させるためには、500~700℃近い温度まで加熱する事が必要であり、超微粒子の低温合成の長所が充分生かせていなかった。

問題を解決するための手段

本発明は化学式 $A(B_xC_y)O_3$ で表される( $x+y=1$ 、 $xq+yr=6-p$ )結晶性複合ペロブスカイト型化合物の製造方法であって、3種類の金属アルコキシド、 $A(OR_1)_p$ 、 $B(OR_2)_q$ 、 $C(OR_3)_r$ をそれぞれ $a$ 、 $b$ 、 $c$ モル秤量し( $A$ 、 $B$ 、 $C$ はそれぞれ $p$ 、 $q$ 、 $r$ 価をとる金属原子、 $q \neq r$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ はアルキル基)、これを非極性有機溶媒を $z$ 体積パーセント、極性有機溶媒を $(100-z)$ 体積パーセント( $0 \leq z \leq 100$ )含む有機溶媒と混合し、これに水または水と有機溶媒の混合溶液を、水の量が $(8-0.065z) \times (ap+bq+cr)$ モル以上となるように加えて金属アルコキシドを加水分解させ、さらに、すくなくとも、加水分解反応中または反応後に、水・有機溶媒共存下で8

5℃以上に加熱し、その後、溶媒を除去する事を特徴とする。

作用

複合ペロブスカイト型化合物の合成条件のうち、有機溶媒の種類と水の添加量、溶液加熱温度を上記のように選択する事により、従来は不可能とされていた、結晶性複合ペロブスカイト型化合物粉末の合成が可能となる。すなわち、前者の条件により加水分解反応が十分に進行し、後者の条件により、結晶化が進行する。

実施例

発明者等の研究によると、金属アルコキシドによる複合ペロブスカイト型化合物の合成には、加水分解反応が十分に進行しているという条件と、加水分解反応中あるいは反応後に、ある程度の温度以上まで加熱する事により、結晶成長を生じせしめるという、2つの条件が同時に満たされる事が必要である。加水分解反応を十分に進行させるためには、添加水量を大過剰にするか、非極性溶媒を用いれば良く、溶媒中の非極性溶媒量に応じ

て、結晶性沈殿生成に必要な添加水量が決定される。添加水量が多すぎると、金属としてアルカリ、アルカリ土類金属等を含む場合、その水酸化物の水に対する溶解度が大きいために金属イオンが溶出し、組成ずれが生じる。従って、実際には、出来るだけ非極性溶媒を多く含む系、(望ましくは非極性溶媒の体積パーセントが95～100パーセント)とし、少量の水で加水分解する方がよい。

非極性溶媒を用いる事による、加水分解反応促進の理由は、非極性溶媒がアルコールには溶解するが、水と相溶性がほとんど無いために、水を添加した場合、系中に部分的に水の濃度が極めて高い場所が生じ、そこで加水分解が急激に進行するためと考えられる。また、添加水量増加による加水分解促進効果も、同様に、系中における水濃度の増加によると考えられる。

しかしこのようにして加水分解が充分に進んだ場合でも、温度が80℃以下では、沈殿は前駆体状態でアモルファスであり、そのまま低温で乾燥

させてしまうと、結晶性の沈殿は得られず、また、乾燥後に加熱しても、結晶性とはなりにくい。結晶化のためには、少なくとも、加水分解反応中または反応後で乾燥前に、85℃以上の温度まで加熱する事が必要である。

なお、ここでのいう非極性溶媒とは、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、*n*-ヘキサン等の、水との相溶性が極めて低い有機溶媒の事であり、極性溶媒とは、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール等の、水との相溶性が高い有機溶媒の事である。

以下、典型的な複合ペロブスカイト型化合物である、 $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ を例にとって実施例の説明を行う。

#### 実施例1

Baイソプロポキシド、Taイソプロポキシド、Znイソプロポキシドを、 $Ba:Zn:Ta=3:1:2$ となるように、それぞれ0.012mol、0.004mol、0.008mol秤

量し、これをキシレンとイソプロピルアルコールの混合溶液120mlに混合してフラスコに入れ、このフラスコをオイルバス中にセットし、 $N_2$ 気流中で75℃で2時間加熱還流した。これに、攪拌しながら、水/イソプロピルアルコール1:1混合溶液を、水の量を種々変化させて加えた後、オイルバスの温度を120℃まで上げて加熱還流した。得られた沈殿を遠心分離機により分離し、120℃で乾燥して粉末とした。このようにして合成した粉末のX線回折測定を行った。その結果を第1表に示した。

(以下余白)

第1表. 生成物のX線回折

		プロピルアルコール体積パーセント						
		0	5	10	30	50	75	100
水 添 加 量	0.072	Am	Am	Am	Am	Am	Am	Am
	0.108	P.Cr	Am	Am	Am	Am	Am	Am
	0.144	Cr	P.Cr	Am	Am	Am	Am	Am
	0.216	G.Cr	Cr	P.Cr	Am	Am	Am	Am
	0.288	G.Cr	Cr	Cr	P.Cr	Am	Am	Am
	0.428	G.Cr	G.Cr	Cr	P.Cr	P.Cr	Am	Am
	0.576	P.Cr	Cr	Cr	Cr	P.Cr	P.Cr	P.Cr
	0.720	P.Cr	P.Cr	P.Cr	P.Cr	Cr	P.Cr	P.Cr
モ ル	0.864	P.Cr	P.Cr	P.Cr	P.Cr	P.Cr	Cr	Cr
	3.6	P.Cr	P.Cr	P.Cr	P.Cr	P.Cr	P.Cr	P.Cr

Am: アモルファス、Cr: 結晶性中程度

P.Cr: 結晶性低、G.Cr: 結晶性高

(以下余白)

第1表より明らかなように、溶媒を非極性有機溶媒であるキシレンのみとした場合には、水の添加量を0.108モル、すなわち、Baイソプロポキシド、Znイソプロポキシド、Taイソプロポキシドが、添加した水すべてと反応し、加水分解してすべて水酸化物となるのに必要な水量の1.5倍以上加えるだけでBa(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>の結晶相が生成し始めるが、キシレンを減らして、極性有機溶媒であるイソプロピルアルコールを増やしていくと、結晶相生成のために必要な水の添加量が増大し、イソプロピルアルコール100%では、8倍以上となる0.576モルの添加が必要であった。また、いずれの溶媒系でも、水の添加量が増加しすぎると、生成する沈殿の結晶性が低下するが、これは、過剰の水にBaイソプロポキシドの加水分解生成物であるBa(OH)<sub>2</sub>が溶解するためと考えられる。

#### 実施例2

Baイソプロポキシド、Taエトキシド、Zn-n-プロポキシドを、Ba:Zn:Ta=3:1

:2となるように、それぞれ0.006mol、0.002mol、0.004mol秤量し、これをベンゼン120mlに混合し、N<sub>2</sub>気流中で65℃で2時間加熱還流した。これに、攪拌しながら、水/エタノール1:4混合溶液を水の量が0.108モルとなるように添加し、65℃で1時間加熱還流した。得られた沈殿をとり、湿った状態のままX線回折にかけたところ、アモルファス状態であった。そこで得られた沈殿を遠心分離機にかけて溶媒の大部分と分離し、次に湿った状態のまま、ろ紙の上に取り出し、上からも、ろ紙を重ね、さらにこれを硫酸紙で包んだ。同じものを6つ用意し、それぞれ40℃、60℃、80℃、85℃、90℃、110℃にセットした乾燥機中で16時間乾燥させて粉末とした。これらの粉末のX線回折測定を行ったところ、40℃および60℃で乾燥させたものは、アモルファス相とBa(OH)<sub>2</sub>・nH<sub>2</sub>Oの回折ピークが観察された。80℃で乾燥させたものはアモルファス相であった。85℃で乾燥させたものは、非常にプロ

ードではあるが、Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>の結晶相の回折ピークが観察された。90℃以上の温度で乾燥させたものは、結晶相が生成していた。110℃で乾燥させたものについてBET法およびX線回折法により粒径を求めたところ、約0.04ミクロンであった。

次に、反応条件について少し説明する。金属アルコキシド/有機溶媒の混合比率は、低くするほど、生じる沈殿の結晶性が悪くなり、逆に、高くするほど結晶性は良くなるが、高くしすぎると、生成する沈殿の取り扱いがしにくくなる。添加する水については、添加速度が大きいほど、生じる沈殿の結晶性が良くなる。添加する水を極性有機溶媒で希釈する場合には、この添加速度の変化には注意する必要があるが、希釈のための極性有機溶媒が反応系中に入る事による効果は、加水分解反応以前にあらかじめ入っている事による効果に比べて小さいので、少量であれば無視しても良い。また、水を蒸気として加えたり、あるいは、水に、金属アルコキシド-有機溶媒混合液を滴下

する方法でも、合成可能である。

次に、極性溶媒を多く含む系においても、添加する水の量を増やす事により、結晶性の沈殿を生じせしめる事は可能であるが、既に述べたように、添加水量が多すぎると、金属としてアルカリ、アルカリ土類金属等を含む場合、その水酸化物の水に対する溶解度が大きいために金属イオンが溶出し、結晶性の低下や組成ずれが生じる。これをふせぐために、あらかじめその金属のアルコキシドだけを、本来の配合組成よりも多めに加えておく方法や、他の添加物によりpHを調整し、溶解度を低下させる方法も可能であるが、反応のコントロールがよりむづかしくなるので、出来るだけ非極性溶媒を多く含む系とし、少量の水で加水分解するのが望ましい。

#### 発明の効果

本発明は、3種類の金属アルコキシド、A(OR<sub>1</sub>)<sub>p</sub>、B(OR<sub>2</sub>)<sub>q</sub>、C(OR<sub>3</sub>)<sub>r</sub>をそれぞれa、b、cモル秤量し(A、B、Cはそれぞれp、q、r価をとる金属原子、q≠r、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、

R<sub>3</sub>はアルキル基)、これを非価性有機溶媒z体積パーセント、価性有機溶媒(100-z)体積パーセント(0≦z≦100)含む有機溶媒と混合し、これに水または水と有機溶媒の混合溶液を、水の量が(8-0.065z)×(a+b+c)モル以上となるように加えて金属アルコキシドを加水分解させ、さらに、少なくとも、加水分解反応中または反応後に、水・有機溶媒共存下で85℃以上に加熱し、その後、溶媒を除去する事を特徴とする。本製造法によれば、従来の固相法によるものや、さらに、一般に行われている金属アルコキシドを用いた加水分解法に比べても、500~900℃低い温度で、結晶性の複合ペロブスカイト型化合物を製造する事が可能である。

代理人の氏名 弁護士 中尾敏男 ほかに1名